

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-9231

(43) 公開日 平成5年(1993)1月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/18	MMB	7242-4 J		
212/32	M J Y	7211-4 J		
220/18	M L Z	7242-4 J		
222/06	M J W	7242-4 J		
		7352-4 M		

H 0 1 L 21/30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数7(全4頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-353046

(22) 出願日 平成3年(1991)12月18日

(31) 優先権主張番号 P 4 0 4 1 0 0 0 . 5

(32) 優先日 1990年12月20日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390039413

シーメンス アクチエンゲゼルシャフト  
SIEMENS AKTIENGESEL  
LSCHAFT

ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュ  
ンヘン (番地なし)

(72) 発明者 レカイ ゼチ

ドイツ連邦共和国 8551 レツテンバツハ  
ワイエルシュトラッセ 14

(72) 発明者 ホルスト ボルンデルフアー

ドイツ連邦共和国 8520 エルランゲン  
ザイデルシュタイク 56

(74) 代理人 弁理士 富村 潔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コポリマー及びその製法

(57) 【要約】

【目的】 高解像能のレジスト用ベースポリマーとして  
使用することのできる新規のコポリマーを提供する。

【構成】 不飽和カルボン酸の第三ブチルエステル 40  
～99モル%と不飽和カルボン酸の無水物 1～60モル  
%とからなる。

第89123923号  
初審引証附件

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸の第3ブチルエステル（成分A）40～99モル%と不飽和カルボン酸の無水物（成分B）1～60モル%とから構成されていることを特徴とするコポリマー。

【請求項2】 成分Aがアクリル酸-第3ブチルエステル、メタクリル酸-第3ブチルエステル又はビニル安息香酸-第3ブチルエステルであることを特徴とする請求項1記載のコポリマー。

【請求項3】 成分Bが無水マレイン酸であることを特徴とする請求項1又は2記載のコポリマー。

【請求項4】 付加的に不飽和芳香族化合物（成分C）を組込むことを特徴とする請求項1ないし3の1つに記載のコポリマー。

【請求項5】 成分Cがスチロール、 $\alpha$ -メチルスチロール又はビニルナフタリンであることを特徴とする請求項4記載のコポリマー。

【請求項6】 不飽和カルボン酸の第3ブチルエステルをラジカル開始剤及び場合によっては不飽和芳香族化合物と一緒に、有機溶剤中の不飽和カルボン酸の無水物の高めた温度下にある溶液に徐々に加えることを特徴とする請求項1ないし5の1つに記載のコポリマーの製法。

【請求項7】 ラジカル開始剤としてアゾイソ酪酸ニトリルを使用することを特徴とする請求項6記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高解像能のレジスト用ベースポリマーとして使用することのできる新規のコポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】 高感度レジスト系は例えばアクリル酸、メタクリル酸又はビニル安息香酸-第3ブチルエステルのホモポリマーを含む（これに関しては欧州特許出願公開第0102450号明細書又はこれに相当する米国特許第4491628号明細書参照）。またレジストに無水物含有ポリマーを使用することも公知である（欧州特許出願公開第0388484号、同第0394740号、同第0394741号及び同第0395917号明細書参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は新規の特定のコポリマーを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 この課題は本発明によれば、不飽和カルボン酸の第3ブチルエステル（成分A）40～99モル%と不飽和カルボン酸の無水物（成分B）1～60モル%とから構成されているコポリマーによって達成される。その際成分A及び成分Bは合計して100%となる量である。

【0005】

2

【作用効果】 本発明により特定のコポリマー（カルボン酸-第3ブチルエステル及び無水カルボン酸をベースとする）、すなわちその基本構成要素の種類及び量がモノマー混合物によって決定されるポリマーが提供される。この種のポリマーはこれまで知られていなかった。第3ブチルメタクリレート-ホモポリマーをスルホニウム塩の存在下でUV露光することにより加熱した際に生じる第3-ブチルメタクリレート、メタクリル酸及び無水メタクリル酸からなる不特定ターポリマーのみが公知であるにすぎない（これに関しては刊行物「巨大分子（Macromolecules）」第21巻（1988年）、第1475～1482頁参照）。

【0006】 本発明に基づくコポリマーの場合成分Aは有利にはアクリル酸-第3ブチルエステル、メタクリル酸-第3ブチルエステル又はビニル安息香酸-第3ブチルエステルである。その他に重合可能なモノマーとして例えばマレイン酸、フマル酸及び桂皮酸の第3ブチルエステルを挙げることができる。成分Bは有利には無水マレイン酸である。他の重合可能なモノマーは例えば無水イタコン酸である。

【0007】 本発明に基づくコポリマーはビポリマー（上記形式の）としてのみではなくターポリマーとしても構成することができる。この種のポリマーには本発明により付加的に不飽和芳香族化合物（成分C）、すなわちオレフィン不飽和置換基を有する芳香族化合物が組込まれる。この場合成分Cとしてはスチロール、 $\alpha$ -メチルスチロール又はビニルナフタリンを使用するのが有利である。一般に成分Cとしては重合可能な芳香族化合物、また多環式又は複素環式構造を有するもの、特に置換スチロール及びビニルナフタリンが挙げられる。第3のモノマー構成要素を組込むことにより、ポリマーの規定の特性、例えばプラズマ耐食性を改善することができる。

【0008】 本発明によるコポリマーは、不飽和カルボン酸の第3ブチルエステルをラジカル開始剤及び場合によっては前記の不飽和芳香族化合物と一緒に、有機溶剤中の不飽和カルボン酸の無水物の高めた温度下にある溶液に徐々に加えることにより製造することができる。この場合重合可能な第3ブチルエステルを、有利にはアゾイソ酪酸ニトリルである開始剤と一緒に無水物の沸騰溶液に滴下するのが有利である。溶剤としては例えばトルオール又は酢酸エチルを使用する。こうして多量の無水物をコポリマー内に組込むことができる。

【0009】 本発明によるコポリマーは有利には高解像能のポジ又はネガ型レジスト用のベースポリマーとして使用することができる（これに関してはドイツ連邦共和国特許出願公開第4041001号明細書を参照）。この種のレジストは特にDUV領域（遠UV）で高い感度を示す。コポリマー中に存在する無水物官能基は露光した後、又は露光及び現像した後適当な物質と反応するこ